1847

Thèses d'Agrégation Pharmacie Paris 1847 1-6

Grassi

Grassi

à la Société d'Émulation
hommage de l'auteur
[illegible]

DU ROLE DE L'EAU

DANS

LES COMPOSÉS CHIMIQUES.

JUGES DU CONCOURS.

—

MM.

ORFILA, doyen de la Faculté de médecine, *Président*.
GAULTIER DE CLAUBRY, professeur à l'École de Pharmacie, *Secrétaire*.
BALLARD, professeur à la Faculté des sciences.
BOUDET, professur agrégé à l'école de pharmacie.
BUSSY, directeur de l'école de pharmacie.
CAVENTOU, professeur à l'école de pharmacie.
SOUBEIRAN, professeur à l'école de pharmacie.

—

COMPÉTITEURS.

MM. Lhermite.
Loir.
Robiquet.
Grassi.

ÉCOLE DE PHARMACIE.

CONCOURS POUR L'AGRÉGATION.

DU ROLE DE L'EAU

DANS

LES COMPOSÉS CHIMIQUES.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE, LE 16 FÉVRIER 1847,

PAR

J. C. GRASSI,

Docteur ès-sciences physiques, pharmacien en chef
de l'hôpital du Midi, etc.



PARIS,

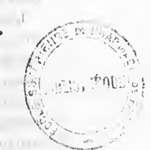
IMPRIMERIE DE LACOUR ET Cie,
Rue Saint-Hyacinthe-Saint-Michel, 33.

1847

DU ROLE DE L'EAU

DANS

LES COMPOSÉS CHIMIQUES.



L'affinité, ou la force en vertu de laquelle les corps se combinent, varie dans un grand nombre de circonstances. Parmi celles-ci, l'état dans lequel se trouvent les corps lorsqu'on les présente les uns aux autres, est une des plus influentes. On sait, en effet, depuis longtemps, que tandis que les corps s'unissent difficilement à l'état solide, ils se combinent au contraire avec une grande facilité, lorsqu'on les a préalablement fait passer à l'état liquide. Ce passage de l'état solide à l'état liquide a lieu sous l'influence d'une élévation de température ou bien par l'intervention d'un corps liquide, qui prend alors le nom de *dissolvant*. Un grand nombre de combinaisons chimiques peuvent ainsi s'effectuer à l'aide de dissolvants ; or, comme l'eau est de tous les liquides celui qui se prête le mieux à ce genre d'action, qu'il est le plus répandu dans la nature, on ne doit pas s'étonner que le plus grand nombre de réactions chimiques aient lieu sous son influence.

La présence de l'eau est nécessaire à la formation de beaucoup de composés chimiques, et c'est à la faveur de ce liquide que beaucoup peuvent passer de l'état liquide à l'état solide, phénomène que l'on connait sous le nom de *cristallisation*. Cette présence presque constante de l'eau au moment où s'accomplissent les phénomènes dont s'occupe la chimie, et qui fait de ce corps un témoin presque indispensable de ces réactions, explique sa persistance dans les composés chimiques.

L'eau qui accompagne les composés chimiques peut souvent en être séparée par l'action de forces physiques très-faibles: dans ce cas elle n'est évidemment pas indispensable à l'existence des composés, et son importance est moindre au point de vue de la constitution de ces corps; mais dans d'autres circonstances, elle les accompagne avec une persistance capable de résister à des actions énergiques, et quelquefois même, elle ne les abandonne qu'au moment où leurs éléments se dissocient. Elle est alors indispensable à leur existence, elle préside à leur formation, elle en devient partie constituante et les accompagne jusqu'à leur destruction. Dans ces circonstances, l'union devient si intime que, pour l'expliquer, on est obligé d'admettre que l'eau, dans ces corps, n'existe plus à l'état d'eau, mais que ses éléments se sont unis avec ceux du composé chimique pour constituer un groupe moléculaire plus complexe.

Ce qui précède suffit pour montrer l'intérêt que doit présenter l'étude du rôle de l'eau dans les composés chimiques; mais, avant d'entrer dans la discussion des diverses théories émises par les chimistes pour expliquer la constitution des composés qui contiennent de l'eau, il est nécessaire de s'arrêter un instant sur les circonstances qui peuvent faire varier sa proportion et indiquer les modifications physiques que ce corps apporte dans les propriétés de ceux auxquels il s'unit.

Lorsqu'un corps est dissous, et qu'on vient à enlever une partie du liquide soit par une évaporation artificielle à l'aide de la chaleur, soit par une évaporation spontanée au contact de l'air, il arrive un moment où le liquide n'étant plus en quantité suffisante pour tenir tout le corps en dissolution, une partie de celui-ci s'en sépare en affectant des formes variées et d'autant plus régulières que l'évaporation a été plus lente. On dit alors que le corps cristallise.

Les cristaux qui se forment ainsi au sein de l'eau retiennent toujours une quantité plus ou moins grande de ce liquide. Une portion est seulement interposée et comme emprisonnée entre les diverses parties du cristal et prend le nom d'*eau d'interposition*. Cette eau joue dans ce cas un rôle purement physique, elle n'existe qu'accidentellement et en quantité variable selon la forme et les dimensions des cristaux. Cette quantité est en général d'autant plus grande que les cristaux sont plus volumineux; c'est pourquoi l'on trouve avantageux pour certaines substances, telles, par exemple, que le nitre, l'alun, le sucre, etc. de les contraindre, par un refroidissement rapide et une agitation continuelle, à cristalliser en petits grains qui ne peuvent pas retenir une grande quantité d'eau-mère. Cette eau interposée peut s'enlever avec facilité au moyen de corps qui peuvent l'absorber mécaniquement, comme du papier sans colle; il suffit pour cela de diviser les cristaux et de les presser fortement entre plusieurs doubles de ce papier.

On a attribué à cette eau d'interposition la propriété que possèdent certains sels de *décrépiter*, c'est-à-dire, de faire entendre un bruit sec fréquemment répété et de sauter en éclat, lorsqu'on les projette sur des charbons ardents ou qu'on les chauffe brusquement. Dans cette manière d'expliquer le phénomène, l'eau se réduisant en vapeur, brise avec bruit l'enveloppe solide qui la renferme. M. Baudrimont a fait voir que cette explication était

vicieuse, puisque le pouvoir décrépitant se rencontre dans des sels qui ne contiennent pas d'eau et dont les cristaux sont formés de lames superposées; cette propriété paraît être due à la séparation brusque de ces lames sous l'influence de la chaleur qui pénètre inégalement et successivement les diverses parties du cristal. Ce serait un phénomène analogue à celui que l'on met à profit pour séparer en lames très minces un cristal de mica.

Indépendamment de l'eau d'interposition, certains corps en cristallisant dans ce liquide, en retiennent une quantité plus ou moins considérable qui reste à l'état solide dans la composition des cristaux. On l'appelle *eau de cristallisation*. Cette dénomination, très convenable ici, a été appliquée également à l'eau que contiennent certains corps insolubles qui s'obtiennent par précipitation, tels que beaucoup d'oxides métalliques, le carbonate de magnésie et la plupart des sels terreux: tous corps qui se présentent ordinairement sous forme pulvérulente et fort éloignée de la forme cristalline. Il serait préférable dans ce cas de la désigner sous le nom d'*eau d'hydratation*, d'eau chimiquement combinée.

Certains sels contiennent beaucoup d'eau de cristallisation, tels sont l'alun, le sulfate de soude et plusieurs autres; d'autres, au contraire, n'en contiennent pas du tout, comme le sulfate de potasse, le chlorure de sodium, l'azotate de potasse, etc.

En général, quand un sel retient de l'eau de cristallisation, il en prend une proportion déterminée; c'est-à-dire que l'oxigène contenu dans cette eau est dans un rapport simple avec celui de la base salifiable.

La quantité d'eau de cristallisation que peuvent prendre les sels varie avec plusieurs causes, et surtout avec la température à laquelle se fait la cristallisation.

Quelques sels cristallisent à une haute température sans retenir d'eau de cristallisation et en prennent à une température plus

basse : tels sont, par exemple, le sulfate de soude qui, à chaud cristallise sans eau, et qui, à 10°, en retient beaucoup; le chlorure de sodium qui cristallise sans eau à la température ordinaire et qui en retient quand il prend la forme solide à quelques degrés au-dessous de zéro. D'autres en prennent des quantités différentes avec les températures : ainsi, le borax cristallise avec des proportions d'eau variant du simple au double; le sulfate de zinc cristallise avec 5 ou 7 équivalents, suivant que la cristallisation s'est faite vers 35° ou vers 15°. Beaucoup d'autres corps sont dans ce cas et j'aurai bientôt occasion d'en citer plusieurs exemples.

Ces variations semblent obéir à une règle générale. La quantité d'eau retenue par un sel, paraît aller en augmentant à mesure que la température baisse.

Il est probable que beaucoup de sels, anhydres quand on les a fait cristalliser à la température ordinaire, retiendraient une certaine quantité d'eau, s'ils s'étaient formés dans des solutions soumises à une basse température.

Au reste, cette loi qui semble se manifester ici, est en harmonie avec les faits qui résultent de l'action de la chaleur sur les corps cristallisés.

Au moment où l'eau s'unit aux composés chimiques qui peuvent l'absorber, elle donne lieu à un dégagement de chaleur qui prouve bien que cette union est le résultat d'une action chimique; ainsi l'on voit la température s'élever, quand on verse un peu d'eau sur un sel déshydraté, et le phénomène se manifeste avec une énergie excessive quand on opère sur des alcalis caustiques ; dans cette circonstance, en effet, la température peut s'élever de plus de 300 degrés.

ROLE PHYSIQUE DE L'EAU.

L'eau contenue dans les composés chimiques leur communique certaines propriétés physiques que je dois examiner en premier

lieu, par ce qu'elles me paraissent moins importantes que celles que je décrirai plus tard, et qui constituent le rôle chimique de l'eau; tandis que celles dont je vais parler se rapportent plus spécialement au rôle physique que l'eau joue dans ces composés.

Beaucoup des corps cristallisés doivent à l'eau qu'ils contiennent la transparence et la limpidité qu'ils présentent; car ils perdent cet aspect lorsque l'eau les abandonne. C'est ce phénomène que nous offrent les sels *efflorescents*. Exposés à l'air, ils deviennent opaques tout en conservant leurs formes, s'ils ne contenaient pas beaucoup d'eau primitivement; tandis qu'ils tombent en poussière quand cette quantité était considérable; tels sont le sulfate, le phosphate, le carbonate de soude et beaucoup d'autres.

L'eau influe beaucoup sur les diverses formes cristallines que présentent les composés chimiques; une variation dans sa quantité s'accompagne presque toujours d'un changement de forme. Je choisirai quelques exemples seulement parmi le grand nombre que je pourrais citer à l'appui de cette proposition : le borax donne des cristaux prismatiques ou octaédriques, suivant qu'ils se sont formés à la température ordinaire, ou au-dessus de 55°, et qui ne diffèrent, dans leur composition, qu'en ce que les premiers contiennent deux fois plus d'eau que les seconds : le nitrate de strontiane se sépare en petits cristaux anhydres de ses dissolutions concentrées, et en gros octaèdres transparents très chargés d'eau d'une dissolution plus étendue : le carbonate de soude cristallise en prismes quadrangulaires terminés par des pointemens à quatre faces, ou en cristaux octaédriques à bases rhombes et à sommets tronqués : la sulfate de manganèse cristallise à une température inférieure à 6°, avec 7 équivalents d'eau, dans une forme identique avec celle du sulfate de fer cristallisé à la température ordinaire, à tel point qu'un cristal de sulfate de fer continue à se développer d'une manière régulière, si on le tient plongé dans une dissolution saturée de sulfate de manganèse au dessous de 6°.

la dissolution de ce même sulfate de manganèse donne des cristaux avec 5 équivalents d'eau et d'une forme tout à fait incompatible avec la première quand elle est maintenue à une température entre 7° et 20°; dans cette nouvelle forme, le sulfate de manganèse est isomorphe avec le sulfate de cuivre cristallisé à la température ordinaire : entre 20° et 30° le sulfate de manganèse cristallise avec 4 équivalents d'eau; sa forme cristalline diffère encore des précédentes et est alors identique avec celle du sulfate de fer cristallisé à 80°.

La présence de l'eau peut apporter des modifications non-seulement dans les formes des composés chimiques, mais aussi dans leurs couleurs; en effet, un grand nombre présentent des couleurs diverses suivant les proportions d'eau qu'ils contiennent.

L'oxide de cobalt anhydre est gris, tandis que son union avec l'eau le rend bleu-violet. Le protoxide de nickel anhydre est brun-noirâtre, et vert pomme à l'état d'hydrate. Le protoxide de plomb précipité est blanc; la litharge est d'une couleur jaune plus ou moins foncée. Il en est de même du protoxide de bismuth. Les composés de cuivre sont tout aussi remarquables : le protoxide forme avec l'eau un hydrate d'un jaune orangé, tandis qu'il est rouge à l'état anhydre : le bioxide qui est d'un brun noir quand il est privé d'eau, présente une belle couleur bleue quand on l'obtient par précipitation, au moyen d'un alcali ajouté à l'une de ses dissolutions salines. Ce corps présente même le curieux phénomène de se deshydrater au sein de l'eau, sous l'influence d'une température élevée, et de passer ainsi par ces deux teintes si différentes.

Des phénomènes analogues se retrouvent dans les sels, et parmi ceux-ci les sels de cuivre nous en offrent encore un remarquable exemple; le sulfate de cuivre cristallise avec 5 équivalents d'eau et présente une belle teinte bleue; si on le chauffe de manière à lui en faire perdre 4 équivalents, il devient vert et

finit par passer au blanc quand la température a été assez élevée pour le rendre anhydre. En ajoutant un carbonate alcalin à une dissolution de cuivre, on obtient un précipité bleu; légèrement chauffé il devient vert en perdant une portion de son eau; chauffé plus fortement il se deshydrate et devient brun. Ces carbonates artificiels ont leurs analogues dans la nature, et dans ceux-ci, on observe encore que le carbonate bleu contient plus d'eau que le vert et que le brun n'en contient pas du tout.

Je ne quitterai pas l'étude du rôle physique de l'eau, sans dire un mot des résultats curieux que M. Chevreul a observés sur un groupe de substances azotées que l'on rencontre toutes formées dans l'économie animale et auxquelles la présence de l'eau imprime des propriétés remarquables.

Les tendons, le tissu jaune, l'albumine coagulée, la fibrine, les cartilages, la cornée ont, à l'état sec, une si grande ressemblance extérieure, qu'il est très difficile de les distinguer; mais, si on les plonge dans l'eau, chacune de ces substances absorbe une certaine quantité de ce liquide, et acquiert, en même temps, des propriétés extrêmement tranchées; ainsi, le tendon devient souple et satiné, le tissu jaune acquiert une élasticité très grande, l'albumine coagulée prend l'aspect du blanc d'œuf cuit, la fibrine prend de la blancheur et une certaine élasticité, le cartilage de la blancheur et de la flexibilité, enfin, la cornée redevient semblable à ce qu'elle était dans l'animal vivant. M. Chevreul attribue toutes ces propriétés à la présence de l'eau, puisqu'elles se manifestent lorsque ces matières organiques s'unissent à ce liquide, et qu'elles disparaissent lorsqu'elles se dessèchent.

Une partie de l'eau que contiennent ces matières à l'état frais peut s'enlever au moyen de la pression entre plusieurs doubles de papier sans colle; mais il y en a une certaine quantité qu'elles retiennent par une véritable affinité, puisque lorsqu'elles sont suffisamment desséchées, elles possèdent plus ou moins la pro-

priété hygrométrique ; or, personne ne doute qu'un corps, qui condense de la vapeur d'eau qui est à la même température que lui, ne le fasse en vertu d'une action chimique.

Lorsque ces matières ne contiennent que l'eau retenue par l'affinité, elles sont transparentes, mais viennent-elles à absorber une nouvelle quantité de liquide, toutes, en devenant flexibles et quelques-unes élastiques, perdent leur transparence ; et, ce qui prouve bien que ce dernier caractère est dû à l'eau, c'est qu'on ne peut le donner à ces matières en les plongeant, quand elles sont transparentes, dans l'alcool, les huiles et autres liquides, capables cependant de les pénétrer facilement.

Je n'entrerai pas dans le détail des applications que l'on peut faire de ces notions à la physiologie animale. On peut les pressentir en remarquant que les tendons, le tissu jaune et les muscles dont le principe essentiel est la fibrine, sont les organes qui jouent le plus grand rôle dans tous les mouvements des animaux, et qu'ils sont incapables de remplir le but que la nature leur a assigné, s'ils ne contiennent pas *cette quantité d'eau* dont nous venons de parler.

ROLE CHIMIQUE DE L'EAU.

Quand on cherche à établir une classification naturelle des corps simples dont la chimie s'occupe, on ne tarde pas à s'apercevoir qu'un certain nombre d'entr'eux présentent des rapports qui les placent les uns auprès des autres pour constituer des familles naturelles. C'est ainsi que des analogies puissantes ont depuis longtemps fait réunir en un même groupe, le chlore, le brome, l'iode et le fluor. De grandes ressemblances rapprochent le soufre, le sélénium et le tellure, auprès desquels vient se placer l'oxigène. Les autres corps donnent lieu à des groupements analogues ; d'une part, on trouve l'azote, le phosphore et l'arsenic ; de l'autre, le carbone, le bore et le silicium. Mais, dans cette série des

métalloïdes, l'hydrogène s'isole et ne peut être rapproché d'aucun autre.

Aussi, l'étude des combinaisons des corps non métalliques avec l'hydrogène, a conduit les chimistes à ranger les corps en quatre séries, convergeant toutes vers un centre commun, l'hydrogène. Deux de ces séries donnent, avec l'hydrogène, des composés acides : les uns très énergiques, le fluor, le chlore, le brôme et l'iode ; les autres, plus faibles, le soufre, le selenium et le tellure. A l'extrémité de cette série et comme pour servir de transition, se place l'oxigène.

Le carbone, l'azote, le phosphore, l'arsenic, qui viennent ensuite, donnent, avec l'hydrogène, des composés qui ont toujours de la tendance à jouer le rôle de bases.

Ainsi, l'eau, ou la combinaison de l'hydrogène avec l'oxigène, se trouve placée entre des acides et des bases, au point de convergence des deux séries ; elle est comme le lien naturel qui unit ces deux classes de corps et sert de passage de l'une à l'autre. L'eau ne doit donc être ni acide ni basique, ou plutôt elle doit participer des propriétés de ces deux classes de corps ; elle doit être indifférente, mais pas d'une indifférence absolue. Les tendances acides et basiques y sont comme neutralisées par équilibre et ne pourront être mises en évidence que par l'aptitude des corps avec lesquels on la combinera.

Nous devons donc nous attendre à voir l'eau jouer alternativement le rôle de base quand on l'unira à un acide, et celui d'acide, quand on considérera sa combinaison avec une base puissante.

L'affinité qui unit l'oxigène et l'hydrogène est grande sans doute, mais elle pourra cependant être surmontée par celle que ses éléments présentent avec d'autres corps.

Ceci devient évident, si l'on fait attention à la grande affinité que l'oxigène a pour certains métaux ; à celle que l'hydrogène possède pour les corps de la classe des chloroïdes : le chlore, le brôme, l'iode et le fluor.

Nous ne devons donc pas nous étonner que, dans les circonstances où ces affinités énergiques sont mises en jeu, l'eau puisse être décomposée tout en restant dans la combinaison : c'est-à-dire, que ses éléments, oxigène et hydrogène, peuvent ne plus exister à l'état d'eau, mais, étant désunis, sont entrés dans de de nouveaux groupements dont l'ensemble constitue les composés chimiques. C'est ainsi, par exemple, que dans les combinaisons de certains chlorures avec l'eau, on peut considérer celle-ci comme décomposée, son oxigène oxidant le métal et son hydrogène transformant le chlore en acide chlorhydrique.

Ce qui précède nous permet de résumer en peu de mots les différents rôles que l'eau peut jouer dans les composés chimiques, et que nous allons successivement passer en revue.

1° ou bien l'eau existe à l'état d'eau dans ces composés et alors elle peut remplir les fonctions d'une *base,* d'un *acide,* d'un *sel.*

2° ou bien nous ne pourrons pas considérer l'hydrogène et l'oxigène comme étant à l'état d'eau, et il faudra, dans ce cas, étudier dans quel groupe se sont placés ces deux éléments.

De l'eau considérée comme base et comme acide.

En parcourant la nombreuse série des composés binaires que l'on désigne sous le nom d'acides et de bases, on remarque que presque tous peuvent s'unir à l'eau pour donner naissance à des composés connus d'une manière générale sous le nom d'*hydrates.*

La constitution des hydrates, négligée pendant longtemps, c'est-à-dire tant qu'on n'a considéré en eux que la propriété de se combiner pour former des sels, a été soumise dans ces derniers temps à un grand nombre de recherches. Ces études ont été provoquées par l'importance du rôle de l'eau mis en évidence dans quelques réactions chimiques. Leur résultat a été de donner sur la constitution des hydrates des idées nouvelles qui, si elles ne sont pas encore parfaitement satisfaisantes, ont permis

cependant d'expliquer un grand nombre de faits jusqu'alors embarrassants.

Presque tous les acides peuvent s'unir à l'eau, souvent même en plusieurs proportions. Il en est que nous ne connaissons pas sans eau, à l'état de liberté; tel est l'acide nitrique. L'eau que prennent les acides est en proportion déterminée, et telle que l'oxigène qu'elle contient est presque toujours dans un rapport simple avec celui que contient l'acide. Par exemple : l'acide nitrique, que nous citons, en se combinant à l'eau, peut former des hydrates qui en contiennent 1, 2, 4, et 4 1/2, eq. (millon). Pour l'acide sulfurique le nombre des hydrates est bien plus considérable; on admet qu'il peut se combiner avec 1, 2, 3, etc eq. d'eau, jusqu'à une limite assez éloignée et qu'il parait difficile de fixer.

L'acide $SO^3 HO$ donne encore un dégagement de chaleur par son mélange avec l'eau, après s'être combiné déjà avec 49 eq. de ce liquide. M. Graham, en se basant sur quelques expériences thermiques, a été conduit à penser que l'hydrate $HO,SO^3 + 2HO$ n'existait pas et n'était qu'un mélange des deux hydrates $HO,SO^3 + HO$ et $HO,SO^3 + 3HO$. Cette opinion n'a rien d'extraordinaire, car nous savons que beaucoup de sels peuvent se combiner à l'eau, en plusieurs proportions qui présentent souvent des différences de 2 ou plusieurs eq. d'eau d'une combinaison à l'autre, sans qu'il existe de combinaisons intermédiaires.

Si, pour un acide hydraté, on prend la combinaison qui contient le plus d'eau et qu'on cherche à diminuer cette quantité par l'action de la chaleur ou par l'influence de corps qui en sont très avides; on remarque que les divers points d'arrêt que présente cette deshydration, correspondent le plus souvent à la perte d'un certain nombre d'équivalents, ou à une fraction simple de la quantité d'eau initiale. Ce fait semble parfaitement d'accord avec

l'idée qui regarde comme une véritable combinaison chimique l'union de ces acides avec l'eau.

Comment doit-on se représenter le rôle de l'eau dans ces composés?

Dans la théorie de M. Berzelius, l'acide sulfurique ordinaire du commerce est une combinaison de l'acide sulfurique anhydre avec l'eau, $SO^3 + HO$; l'eau joue le rôle de base et peut être remplacée par un autre oxide, celui de plomb, par exemple.

Davy et Dulong ont émis une autre manière de voir : ils considèrent les oxacides hydratés comme des hydracides, c'est-à-dire analogues aux acides résultant de la combinaison de l'hydrogène avec le chlore, le brome, l'iode, etc. Cette théorie est adoptée maintenant par plusieurs chimistes anglais : pour eux l'acide sulfurique ordinaire est une combinaison d'*oxisulfion* SO^4 avec l'hydrogène : $SO^4 + H$.

L'hydrogène pourrait être remplacé par un métal, le plomb, par exemple, et donner du sulfate de plomb qui serait une combinaison d'oxisulfion avec le plomb. Dans cette théorie, l'oxisulfion, appelé aussi *sulfatoxigène* (Graham) et *sulfan* (Otto), est le principe négatif ayant la propriété de s'unir avec les métaux ou l'hydrogène, principes positifs. Les acides oxigénés anhydres ne pourraient pas par eux-mêmes jouer le rôle d'acides, ils ne le deviendraient qu'avec le concours d'un eq. d'eau qui se décomposerait pour les transformer en hydracides.

Cette manière de voir aurait l'avantage de réunir en une même classe les oxacides et les hydracides; elle expliquerait aussi la présence nécessaire de 1 eq. d'eau dans les combinaisons de l'ammoniaque avec les oxacides. Quoiqu'il en soit, cette théorie est sujette à trop d'objections. Le plus grand inconvénient qu'elle présente consiste dans l'obligation d'admettre l'existence d'une foule de radicaux inconnus : l'oxisulfion SO^4, l'oxinitrion Azo^6 etc.; les quelques avantages qu'elle offre dans l'explication des

réactions chimiques sont comme on le voit plus que compensés par les difficultés très graves qu'elle soulève.

Une troisième manière de considérer la combinaison de l'acide sulfurique avec l'eau consiste à supposer les éléments réunis pour former un tout, SO^4H, qui est un type d'où l'on fait dériver les sulfates par la substitution d'un métal à la place de H.

Dans ces deux dernières théories, l'eau, comme on le voit, n'aurait pas de rôle spécial ; la première, celle qui considère l'eau comme une base et l'acide sulfurique à 1 éq. d'eau comme un sel, est la plus généralement adoptée aujourd'hui.

Dès 1819, M. Berzélius l'avait admise dans son essai sur les proportions chimiques; M. Graham lui donna un grand degré de vraisemblance par son beau travail sur l'acide phosphorique.

Toutes les réactions que présente l'acide phosphorique et les phosphates, peuvent s'expliquer avec une extrême facilité en admettant dans ces corps des quantités variables d'eau jouant le rôle de base. Je m'arrêterai un moment sur ces phénomènes parce qu'ils sont très nets et mettent bien en évidence le rôle basique de l'eau.

La combinaison directe du phosphore et de l'oxigène donne naissance à l'acide phosphorique anhydre Ph,O^5, il peut s'unir à 1, 2 ou 3 éq. d'eau.

L'acide phosphorique ordinaire en contient 3 ; il est représenté par $PhO^5 + 3HO$: il peut former trois classes de sels, suivant que ces 3 éq. d'eau sont remplacés en partie ou complètement par des oxides métalliques; dans le sel d'argent, ce sont 3 éq. d'oxide d'argent; dans le sel de soude ordinaire, ce sont 2 éq. de soude et 1 éq. d'eau qui peut à son tour être remplacé par un troisième éq. de soude; il forme, enfin, des sels acides dans lesquels entrent 1 éq. de base fixe et 2 éq. d'eau. L'équivalent d'eau du sel de soude et les 2 éq. d'eau du sel acide peuvent être éliminés par la chaleur, mais dans l'un et l'autre cas, l'acide restant est modifié,

c'est-à-dire, n'a plus la même capacité de saturation et possède des propriétés différentes.

Quelle que soit la combinaison de l'acide phosphorique ordinaire, si on la traite par le nitrate d'argent, c'est toujours le même phosphate d'argent qui en résulte comme le montrent les équations suivantes :

$$1^o \left\{ \begin{matrix} 3 \text{ éq. de base : } (3\,NaO) + PhO^5 \\ 3\,(AgO + AzO^5) \end{matrix} \right\} = (3AgO + PhO^5) + 3\,(NaO,AzO^5).$$

$$2^o \left\{ \begin{matrix} 3 \text{ éq. de base : } \left\{ \begin{matrix} 2NaO \\ HO \end{matrix} \right\} + PhO^5 \\ 3\,(AgO + AzO^5) \end{matrix} \right\} = (3AgO + PhO^5) + 2(NaO,AzO^5) + (AzO^5,HO)$$

$$3^o \left\{ \begin{matrix} 3 \text{ éq. de base : } \left\{ \begin{matrix} NaO \\ 2HO \end{matrix} \right\} + PhO^5 \\ 3\,(AgO + AzO^5) \end{matrix} \right\} = (3AgO + PhO^5) + (NaO,AzO^5) + 2(AzO^5,HO).$$

On le voit : il se forme toujours du phosphate jaune d'argent, mais, tandis que, dans le premier cas, la liqueur dans laquelle il se précipite est neutre, dans les deux autres elle est acide et contient 1 ou 2 éq. de nitrate d'eau.

Les variations dans la quantité d'eau, que l'on peut faire éprouver à l'acide phosphorique s'accompagnent toujours de modifications dans ses propriétés : ainsi en chauffant le phosphate de soude ordinaire $PhO^5,2NaO + HO$, on élimine l'éq. d'eau et l'acide que l'on peut extraire du sel restant $PhO^5,2NaO$, ne prend que 2 éq. de base métallique ou 1 éq. de base et 1 éq. d'eau ; les sels correspondants ont pour formules : $PhO^5,2RO$, et $PhO^5,RO + HO$. Ce dernier sel chauffé peut perdre son éq. d'eau, et l'acide, que l'on peut extraire du sel restant, diffère de l'acide phosphorique ordinaire, car il précipite l'albumine, propriété dont ne jouit pas ce dernier. Il diffère de l'acide bihydraté en ce que celui-ci ne donne pas de précipité dans le chlorure de barium et ne coagule pas l'albumine.

Le problème inverse peut se résoudre avec une égale facilité, c'est-à-dire, qu'en prenant de l'acide phosphorique à l'un de ses degrés inférieurs d'hydratation, on peut le transformer en acide phosphorique ordinaire, par un contact prolongé avec l'eau ou avec un excès de base métallique.

Dans ces composés, l'eau joue donc bien évidemment le rôle de base. On peut donc les considérer comme de véritables sels. L'acide qui les forme, en entraut dans de nouvelles combinaisons, y apporte des capacités de saturation différentes, et en rapport avec les nombres d'équivalents d'eau qu'il contenait primitivement ; c'est-à-dire que si l'on prend pour point de départ l'acide le plus hydraté, sa capacité de saturation diminue avec son degré d'hydratation.

Cet acide n'est pas le seul qui préseute ce phénomène, le règne organique nous en fournit aussi des exemples : l'acide tartrique soumis à l'action de la chaleur, peut perdre le quart, la moitié, la totalité de son eau, et donner naissance aux acides tartralique, tartrélique, tartrique anhydre, jouissant de capacités de saturation différentes.

En admettant cette manière de voir si simple dans les exemples précédents, nous rencontrerons dans quelques hydrates, entre l'acide réel et la quantité d'eau des rapports auxquels nous ne sommes pas accoutumés. M. Bineau, qui a étudié la constitution des combinaisons des hydracides avec l'eau, a vu que l'acide chlorhydrique le plus concentré possible, contenait 12 eq. d'eau, que l'acide bromhydrique en contenait 9 éq., l'acide iodhydrique 11, et l'acide fluorhydrique 4. Dans ces acides, excepté dans le dernier, la quantité d'eau est très considérable. Si l'on veut les assimiler à des sels et assigner à l'eau le rôle de base, ce seraient des sels extrêmement basiques, car on y trouve, pour une proportion d'acide, 9, 11. 12 eq. de base.

L'analogie qui règne habituellement entre les composés du

chlore, du brome, de l'iode, ne se maintient donc qu'incomplétement dans les relations de leurs hydracides avec l'eau, car l'inspection de la série précédente nous montre le composé d'iode là où on devrait s'attendre à rencontrer le composé de brome. D'après cela il paraît que les causes qui augmentent la tendance à la gazeification produisent sur les affinités des hydracides pour l'eau des effets qui ne sont pas proportionnels à ces affinités, puisque avec l'acide bromhydrique auquel les réactions connues assignent un rang intermédiaire, leur empire se fait moins sentir qu'à l'égard de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodhydrique.

Nous avons vu qu'il existait un rapport entre la capacité de saturation d'un acide et son degré d'hydratation. La capacité diminue avec l'hydratation, et nous verrons plus loin que certains acides perdent la propriété de se combiner aux bases quand on les rend anhydres. Mais il n'en faudrait pas conclure d'une manière générale que la propriété acide disparaît dans tous les corps avec l'eau d'hydratation.

La propriété que possèdent les acides de se combiner avec les bases pour les saturer, et de déplacer les autres acides de leurs combinaisons salines, doit être considérée comme leur caractère essentiel. M. Frémy a démontré qu'elle appartenait aussi à certains acides anhydres, en les faisant réagir sur des bases également anhydres.

Il a vu, entre autres exemples, que l'acide sulfureux bien desséché décompose le carbonate de soude sec sous l'influence d'une faible chaleur et forme du sulfite de soude qui peut à son tour être décomposé par un acide anhydre plus fixe que l'acide sulfureux.

Il est ainsi actuellement prouvé qu'un certain nombre d'acides conservent leurs réactions acides lors même qu'ils deviennent anhydres.

Les oxides métalliques peuvent aussi s'unir à l'eau et former des hydrates dans lesquels, pour un équivalent d'oxide, on trouve

un ou plusieurs éq. d'eau. Cette eau peut être ici considérée comme un *acide faible.*

M. Millon, en étudiant la constitution de certains sels, a été conduit à admettre l'existence d'une classe de corps qu'il désigne sous le nom de ***bases hydriques.*** Elles résultent de la combinaison d'une base avec un ou plusieurs équivalents d'eau. Ainsi (MgO,HO), (MgO, 4HO), (CuO, HO), (CaO, HO), (BaO, HO), etc., constituent autant de bases hydriques. Elles sont caractérisées par la tendance qu'elles ont à entrer en combinaison avec toute leur eau; cette eau se maintient surtout en présence des acides faibles.

C'est ainsi que M. Millon explique les différents états d'hydratation que présentent les sels à base de magnésie fournis par les acides carbonique, nitrique, chlorhydrique et iodique, en admettant que la magnésie peut former trois bases hydriques (MgO, 6HO), (MgO, 4HO), (MgO, HO) et une base anhydre polyatomique (3MgO).

M. Millon admet pour certains acides hydratés une constitution analogue. Les acides hydriques de ce chimiste résultent de la combinaison de l'acide anhydre avec un ou plusieurs éq, d'eau, et sont caractérisés par la tendance qu'ils ont à entraîner avec eux toute cette eau dans les combinaisons qu'ils contractent avec certaines bases. L'acide sulfurique forme un acide hydrique, l'acide oxalique en forme deux, etc.

M. Frémy a fait voir que l'eau de certains hydrates joue un rôle très important dans leur constitution, car elle leur donne la propriété de se comporter comme des acides faibles.

Les hydrates d'oxide de cuivre, d'étain, d'antimoine, de chrôme séchés à la température ordinaire dans l'air sec et ayant pour composition (Cu, 2HO), (SnO, HO), (SbO^3 HO), (Cr^2O^3, 10 HO), peuvent se dissoudre dans les alcalis pour former des sels. Ces combinaisons doivent leur existence à l'eau, car elles se détruisent toutes quand on vient à les évaporer, même dans le vide; l'alcali s'empare de l'eau et laisse précipiter l'oxide anhydre.

DE L'EAU CONSIDÉRÉE COMME SEL.

Nous avons vu que les sels, en cristallisant, retiennent une certaine quantité d'eau de cristallisation qui peut en être chassée par l'action de la chaleur. Mais cette deshydratation n'a pas lieu d'une manière brusque; elle présente certains temps d'arrêt que M. Graham a étudiés avec soin. Cette étude l'a conduit à attribuer à une partie de l'eau d'hydratation un rôle tout particulier. Ces idées ne sont pas admises par tous les chimistes; nous allons résumer les idées qui ont été émises de part et d'autre, afin de bien préciser la question.

M. Graham admet dans les composés chimiques l'existence d'une certaine quantité d'eau, un équivalent, sous un état particulier, et lui donne le nom d'*eau essentielle* ou *eau saline*, parce qu'elle peut, dans certains cas, être remplacée par un sel.

Ainsi, d'après lui, les sulfates de la série magnésienne, c'est-à-dire, les sulfates de magnésie, de zinc, de fer, de manganèse, cristallisent avec 5 ou 7 éq. d'eau; 4 ou 6 de ces éq. peuvent être éliminés par une température peu supérieure à 100°, tandis que le dernier demande pour abandonner le sel une température de 204°; de sorte qu'il paraît être essentiel à l'existence du sel.

Dans cette manière de voir, le sulfate de zinc, qui cristallise avec 7 éq. d'eau, pourrait se représenter par ($ZnO,SO^3HO + 6HO$); 6 éq. d'eau seraient de l'eau de cristallisation, tandis que le 7me serait de l'eau essentielle.

Cette eau essentielle, appelée aussi eau saline, à cause de la propriété qui suit, pourrait être remplacée par une éq. de sulfate de potasse; ce qui conduirait à la formule suivante pour le sulfate double de zinc et de potasse ($ZnO,SO^3,KO,SO^3 + 6HO$), dans laquelle le signe (KO,SO^3) remplace HO de la formule précédente. Le persulfate de potasse ($2SO^3,KO + HO$) serait alors (KO,SO_3+HO, SO_3), et devrait être considéré comme un sulfate double de potasse et d'eau.

L'acide sulfurique hydraté de 1,78 de densité qui contient 2 éq. d'eau, pourrait s'exprimer ainsi : ($HO,SO^3 + HO$.) Le passage à la composition du sulfate de zinc se ferait en remplaçant HO par ZnO, soit ($ZnO, SO^3 + HO$).

Le deuxième équivalent d'eau dans l'acide sulfurique dont nous nous occupons, peut être remplacé par un sel, le sulfate de potasse : le bisulfate de potasse résulte dé cette substitution. Mais le premier éq. d'eau dans l'hydrate d'acide sulfurique ne peut être remplacé que par un alcali ou une véritable base.

Pour établir cette manière de voir, M. Graham a fait quelques expériences. Il a vu, par exemple, que le bisulfate de potasse ou sulfate d'eau ou de potasse ($HO,SO^3 + KO,SO^3$) peut être maintenu à 148° sans rien perdre; bien plus, il ne perdait rien par la fusion à 315°; mais en le chauffant à une température voisine du rouge, il en a chassé une portion du sulfate d'eau, et ici, il se trouve en désaccord avec M. Berzélius, qui veut que l'eau se dégage seule. On ne peut pas priver complétement le bisulfate de potasse de son sulfate d'eau; mais le sulfate d'eau abandonne plus facilement le bisulfate de soude.

Le sulfate de zinc ($ZnO, SO^3, HO + 6HO$) chauffé à 100 a perdu 6 éq. d'eau; il a gardé le 7° à la température de 210° et il ne l'a abandonné qu'à la température de 238°. Toutes les fois que le sulfate de zinc n'était pas décomposé, il reprenait cette éq. d'eau, avec avidité et dégagement de chaleur, quand on venait à l'humecter.

Quand on fait cristalliser ensemble du sulfate de zinc et du bisulfate de potasse on obtient un sel double ($ZnO, SO^3 + KO, SO^3 + 6HO$) dont la production s'explique ainsi.

Sulfate de zinc avec eau essentielle	donnent	Sulfate de zinc avec sulfate de potasse.
Sulfate de potasse avec sulfate d'eau		Sulfate d'eau avec eau essentielle.

Mais si on mêle le sulfate de zinc à un seul éq. d'eau avec du sulfate anhydre de potasse et qu'on chauffe le mélange, il devient anhydre à une température bien inférieure à celle qui est nécessaire pour dèshydrater le sulfate de zinc seul. Ce fait démontre le déplacement del'éq. d'eau par le sulfate de potasse.

Le sulfate de soude donne des résultats analogues avec le sulfate de zinc.

Le sulfate de cuivre qui cristallise avec 5 éq. d'eau ($CuO, SO_3, HO + 4HO$) en perd 4 à 100° et devient verdâtre; mais, entre 221° et 243°, il perd son 5° éq. d'eau ou eau essentielle et devient anhydre et blanc : il peut alors reprendre son eau avec avidité et dégagement de chaleur.

Le sulfate de fer cristallise avec 7 éq. d'eau. Six sont enlevés à 114°, mais le 7° est encore retenu à 279°. Dans ce sel l'eau essentielle peut être remplacée par du sulfate de potasse et le sel double résultant peut être rendu anhydre à une température bien inférieure à celle qui est nécessaire pour deshydrater le sulfate de fer.

Le sulfate de manganèse présente des phénomènes analogues ; mais le sulfate de chaux a présenté à M. Graham des résultats curieux.

Le seul hydrate de sulfate de chaux cristallisé que l'on connaisse contient 2 éq. d'eau. On le trouve natif à l'état de *gypse* et de *sélénite*. Ce sel ne perd rien à 100°, mais très-peu au-dessus, il laisse dégager de l'eau, quoique avant de 132° on ne parvienne pas à l'en priver complétement. Ce qui prouverait la présence de de l'eau essentielle dans le sulfate de chaux, c'est l'existence de *glaubérite* composé de sulfate de chaux et de sulfate de soude.

En desséchant le plâtre de Paris pour son usage dans les arts, on lui laisse un quart de son eau, et dans cet état il est très propre à prendre beaucoup de consistance, quand on l'a gâché; mais on peut le rendre tout-à-fait anhydre à 132° sans lui enlever la

propriété de reprendre ses deux éq. d'eau. Seulement il ne peut alors prendre de consistance. Mais si la température a été portée de 148° à 204° il devient également anhydre et refuse de se combiner à l'eau ; il porte dans les arts le nom de stuc brûlé. On trouve dans la nature un sulfate de chaux anhydre, c'est l'anhydrite qui a la même indifférence pour l'eau ; car bien qu'il ait exactement la même composition que le sulfate de chaux chauffé longtemps à 132, il en diffère en ce qu'il ne peut pas, comme celui-ci, se combiner avec l'eau.

Telles sont les expériences de M. Graham. Il en résulte clairement que les sulfates cités qui constituent les sulfates de la série magnésienne perdent à une température de 100°, ou peu supérieure, toute leur eau de cristallisation, tandis qu'ils retiennent jusqu'à 204° l'éq. d'eau qui constitue l'eau essentielle.

Pour le chimiste anglais quand le sulfate de potasse se combine avec le sulfate de zinc, il prend la place de l'eau essentielle, purement et simplement ; de telle sorte que le composé ou sulfate double contient le même nombre d'éq. d'eau de cristallisation que le sulfate de zinc primitif, c'est-à-dire que l'eau qui accompagne le sulfate de potasse s'en sépare au moment où il s'unit au sulfate de zinc. Envisagé sous ce point de vue, ce serait par conséquent un phénomène de substitution d'un éq. de sulfate de potasse à un éq. d'eau.

M. Hess a examiné par voie thermique les deux manières de se représenter la constitution du bisulfate potassique hydraté. M. Berzélius l'admet comme étant une combinaison de $KO,SO^3 + HO,SO^3$, c'est-à-dire, comme un sel double à deux bases, ou bien comme étant formé de $KO,2SO_3 + HO$ qui représente un sel acide avec eau de cristallisation ; mais il donne la préférence à la première opinion. M. Graham, de son côté, suppose que dans cette combinaison KO,SO^3 chasse HO et s'y substitue. Or comme il se dégage plus de chaleur quand HO,SO^3 se combine avec KO,SO^3 que quand

il se combine avec HO; M. Hess conclut que l'hypothèse de M. Graham ne peut être vraie; il préfère $KO,2SO^3+HO$.

« Pour ma part, dit M. Berzélius, je ne conçois pas ce que » prouvent les différents dégagements de chaleur pour ou contre » l'une ou l'autre de ces opinions. Au fond, c'est une même chose » que l'on représente par différentes comparaisons; suivant l'un, » la combinaison ressemble à un acide hydraté dont un des éq. » d'eau est remplacé par un sel; suivant l'autre, c'est un sel dou- » ble dans lequel l'une des bases est l'eau; et suivant le troisième, » c'est un sel avec un éq. d'eau de cristallisation, cela dépend de » chaque individu de trouver l'une de ces comparaisons plus na- » turelle que les autres. »

Les objections de M. Isidore Pierre sont plus sérieuses que celles de M. Hess, car elles reposent sur une nombreuse série d'expériences dont voici le résultat qui est directement opposé à celu du chimiste anglais.

D'après M. Pierre, les sulfates de zinc, de cuivre, de nickel qui peuvent cristalliser avec des quantités différentes d'eau suivant la température à laquelle se fait la cristallisation perdent toute leur eau à une température de 100° ou peu supérieure, pourvu qu'elle soit suffisamment prolongée. Aucun de ces sels ne retient un éq. d'eau jusqu'à la température de 204°.

Le sulfate de zinc qui au-dessous de 15° cristallise avec 7 éq. d'eau, porte toute cette eau dans les combinaisons qu'il contracte avec les sulfates alcalins et terreux; de telle sorte que, dans ces circonstances, le sulfate alcalin ne se substituerait pas à l'éq. d'eau essentielle du sulfate de zinc. Ainsi le sulfate double de zinc et de potasse contiendrait 7 éq. d'eau comme le sulfate de zinc et serait représenté par la formule ZnO,SO^3KO,SO^3+7HO et le sulfate double de zinc et d'ammoniaque qui serait dans le même cas par ZnO,SO^3,AzH^4O,SO^3+7HO.

Le sulfate de magnésie cristallise avec 7 éq. d'eau au-dessous

de 15° comme le sulfate de zinc; dans leur combinaison ces deux sulfates conservent leur eau, de telle sorte que le sulfate double résultant en contient 14 éq., comme l'indique la formule ZnO^3, $SO^3 + MgO,SO^3 + 14HO$. Ce sel desséché à 200°, contient encore 10 éq. d'eau comme s'il était un simple mélange de deux sels cristallisés chacun avec 5 éq. d'eau. C'est, en effet, la quantité d'eau que contient le sulfate de zinc qui cristallise à 35°.

Le sulfate de cuivre, qui au-dessous de 25° cristallise avec 5 éq. d'eau, en prend 7 quand on l'unit avec le sulfate de potasse.

Les expériences précédentes se trouvent donc en désaccord complet avec celles de M. Graham. Ce chimiste a repris depuis peu ses expériences et dans une note récente, insérée dans le *Philosophical magazine*, il cite des nombres qui l'engagent à maintenir ses premiers résultats. M. Balard a d'ailleurs annoncé à M. Pierre que le sulfate double de magnésie et de potasse ne contient que 6 éq. d'eau et rentre par conséquent dans la théorie de M. Graham.

En présence de résultats si opposés il m'était impossible de me prononcer. Quoique les expériences de M. Graham eussent été plusieurs fois répétées, je ne pouvais me décider à regarder commes fautives celles de M. Pierre, qui me semblent faites avec soin. Afin de me former une opinion et d'apporter quelques preuves dans la discussion, j'ai tenté quelques expériences dont je vais donner le résultat. J'aurais voulu les rendre plus nombreuses, mais je dois dire que je leur ai consacré le peu de temps dont je pouvais disposer. Cependant elles me paraissent concluantes.

La question me semble d'ailleurs nettement posée. Il s'agit de savoir d'abord si le sulfate de zinc retient un éq. d'eau au-dessus de 100°; et en second lieu si le sulfate double de zinc et de po-

tasse et celui de cuivre et potasse contiennent 6 ou 7 équivalents d'eau.

Première expérience. Deux grammes de sulfate de zinc ont été desséchés à une température comprise entre 105° et 120° soutenue pendant plus de deux heures. Ils ont perdu 0,75, après quoi le résidu a été chauffé à 230. Au bout d'une heure il avait éprouvé une nouvelle perte de 0,09.

La première perte 0,75 correspond à 37,50 pour cent. Pour 6 éq. d'eau elle eût été 37,665 pour cent. L'accord entre la théorie et l'expérience est, comme on le voit, bien suffisant.

La seconde partie de l'expérience a été trop tôt interrompue, il eût fallu chauffer plus longtemps ou à une température plus élevée, car la seconde perte ne correspond pas à 1 éq.

Deuxième expérience. Deux grammes de sulfate de zinc chauffés pendant deux heures entre 110 et 120° ont perdu 0,75, c'est-à-dire 37,50 pour cent ou 6 éq. Le résidu chauffé à 230° a perdu 0,11 qui correspond presque à 1 éq.

Ces deux expériences démontrent donc que le sulfate de zinc à 7 éq. d'eau n'en laisse dégager que 6 à 120° et conserve le septième jusqu'à 200° ou un peu au-dessus. Ce résultat est conforme à celui de M. Graham.

Le sulfate double de cuivre et de potasse a été préparé en faisant cristalliser ensemble les deux sulfates mélangés à éq. égaux. Ce sel a ensuite été soumis pendant deux heures à une température comprise entre 220° et 250°. Voici les nombres trouvés dans deux analyses.

1° Sulfate de potasse et de cuivre employé.	3,50	100
Perte	0,87	24,86
2° Sulfate employé.	2,75	100
Perte	0,67	24,50

La moyenne de ces deux pertes, qui est de 24,68 pour 100, correspond à 6 éq.

Une expérience analogue a été faite simultanément avec le sulfate double de zinc et de potasse.

Sulfate employé . . .	1,54	.....	100
Perte	0,37	.....	24,60

La perte d'eau correspond encore à 6 éq. On voit que toutes ces expériences confirment celles de M. Graham et sont une nouvelle preuve en faveur des idées de ce chimiste sur le rôle de l'eau dans ces sulfates.

Avant d'étudier le rôle de l'eau dans les composés où elle est indispensable, je dois m'arrêter encore sur les opinions qui ont été proposées pour expliquer l'état dans lequel elle se trouve dans plusieurs groupes de corps résultant de l'action des hydracides sur les oxides métalliques.

En faisant agir un hydracide sur un oxide, et desséchant le produit de la réaction, on obtient un composé dont la nature n'est pas douteuse. C'est un composé binaire résultant de l'union du métal de l'oxide avec le radical de l'acide ; mais si on ne dessèche pas la masse, ou si on la met en contact avec l'eau après la dessication, il devient fort difficile de décider si le corps s'unit à l'eau purement et simplement, ou si celle-ci étant décomposée, son oxigène s'unit au métal, son hydrogène au radical, d'où il résulterait un acide et une base unie à l'état de sel.

Il s'agit de savoir si le chlorure de barium, par exemple, étant dissous dans l'eau, est encore à l'état de chlorure de barium ou s'il esttransformé en chlorhydrate. On voit que le rôle de l'eau est différent suivant que l'on adopte l'une ou l'autre explication.

Il est important de savoir quelle est l'hypothèse la plus probable, car cette question, comme on le voit, est liée à la constitution d'un grand nombre de composés résultant de l'action des hydracdes sur les bases. Je vais passer en revue les principaux faits qui paraissent résoudre la question, en commençant par

ceux qui sont favorables à l'hypothèse de la décomposition de l'eau, c'est-à-dire à celle des chlorhydrates, des bromhydrates, des iodhydrates, etc. Je prendrai ces faits dans l'un quelconque de ces groupes de corps, et ce que je dirai sur la nature de l'un d'eux s'appliquera aux autres.

Et d'abord, il est clair que l'on doit mettre hors de cause les composés insolubles qui ne renferment que le métal uni à du chlore, du brome, de l'iode, du soufre, sans retenir d'eau ; tels sont le chlorure d'argent, le proto-chlorure de mercure, les iodures de mercure et d'argent, les sulfures de plomb, de cuivre, etc.

Quand un chlorure se dissout dans l'eau, on peut admettre qu'il se fait un chlorhydrate, car les proportions de chlore et de métal sont telles que si le métal s'unit à l'oxigène de l'eau pour former un oxide, l'hydrogène qui était uni à ce gaz est en quantité exactement convenable pour transformer le chlore en acide chlorhydrique. Cette transformation pourra se faire puisqu'il existe une grande affinité entre le chlore et l'hydrogène d'une part, entre les métaux et l'oxigène de l'autre.

Comparons en effet les iodures, les chlorures et les sulfures qui se dissolvent dans l'eau.

Parmi les sulfures, il n'y a que ceux dont les métaux ont pour l'oxigène une affinité bien supérieure à celle de l'hydrogène, qui se dissolvent dans l'eau et que l'on puisse regarder avec quelque vraisemblance comme des sulfhydrates. Dans la comparaison entre les iodures et les sulfures, il faut remarquer que l'iode a plus d'affinité pour l'hydrogène que n'en a le soufre, et qu'il doit, pour ceux-ci, en résulter une augmentation d'intensité dans les forces qui tendent à décomposer l'eau. Aussi, tous les métaux qui donnent des sulfures solubles, donnent aussi des iodures solubles. Cette solubilité se rencontre dans tous les iodures des métaux qui décomposent l'eau.

De même, on voit que le nombre des chlorures solubles doit être plus considérable que celui des sulfures et des iodures; tous

les métaux qui donnent des sulfures et des iodures solubles donnent aussi des chlorures solubles. De plus, cette propriété s'étend aux chlorures de bismuth, d'or, de platine, aux bichlorures de mercure, de cuivre. Ainsi, les métaux les plusoxidables et les radicaux qui ont le plus d'affinité pour l'hydrogène sont ceux qui ont le plus de tendance à former des combinaisons solubles dans l'eau et qui la décomposent probablement.

Il est certains chlorhydrates, iodhydrates et sulfhydrates dont il est difficile de nier l'existence. Tels sont les sels terreux de ce genre et les sulfhydrates alcalins, qui abandonnent, à une température élevée, non pas de l'eau, mais l'acide qui les constituait. L'odeur hépatique que répandent les sulfhydrates alcalins, semble prouver l'existence, dans ces corps, de l'acide sulfhydrique.

Certains chlorures mis en contact avec l'eau, dégagent beaucoup de chaleur. Le chlorure de calcium, par exemple, fait monter la température au-dessus de 50°, quoique sans doute il y ait beaucoup de chaleur rendue latente.

Plusieurs chlorures et iodures solubles dans l'eau, peuvent s'en séparer sans en entraîner aucune portion. Si l'on admet qu'ils sont à l'état de chlorhydrates et d'iodhydrates, il faut admettre aussi que la seule force de cristallisation peut déterminer la recomposition de l'eau, de même que la solubilité avait produit sa décomposition. Cette supposition n'a rien d'extraordinaire, comme on va le voir.

Quand on mêle du chlorure de calcium et du carbonate d'ammoniaque, il se précipite du carbonate de chaux ; au moment de la précipitation, l'eau se décompose pour fournir de l'hydrogène au chlore et de l'oxigène au calcium. Ici, ce n'est qu'en vertu de la différence de solubilité du carbonate de chaux et du chlorhydrate d'ammoniaque que se fait la décomposition de l'eau.

En faisant l'expérience inverse, c'est-à-dire, en mêlant du carbonate de chaux et du sel ammoniaque, et chauffant, on ob-

tient du carbonate d'ammoniaque et du chlore de calcium. Les éléments de l'eau peuvent donc se séparer ou s'unir par une légère différence de température, et cet effet peut être produit par les forces qui déterminent les doubles décompositions des sels ; ces forces étant en général très faibles, puisqu'une légère variation de température peut faire varier les doubles décompositions, il devient évident que la dissolution dans l'eau et la cristallisation peuvent déterminer la séparation des éléments de ce liquide.

Suivant M. Chevreul, une preuve de l'existence des chlorhydrates réside dans l'identité de teinte des chlorures colorés et des sels à oxaéides des mêmes métaux.

En ajoutant un alcali, potasse ou soude, dans un chlorhydrate, la précipitation de l'oxide métallique est un phénomène semblable aux autres décompositions de ce genre : le déplacement d'un oxide par un autre plus énergique. Dans l'autre théorie, il faut admettre que l'oxigène abandonne l'alcali pour se porter sur le métal, et l'on sait que les alcalis retiennent l'oxigène avec beaucoup de force.

En substituant l'ammoniaque à la potasse, la précipitation s'explique avec facilité, quand on admet que la liqueur contient un chlorhydrate; tandis que dans la théorie des chlorures il faut nécessairement admettre la décomposition de l'eau. Ainsi, pour ces deux genres de réaction, la simplicité se trouve en faveur de la théorie des chlorhydrates.

Quand on fait agir le chlore sur les oxides alcalins dissous, on obtient un chlorate et un chlorhydrate, ou bien un chlorate et un chlorure. Dans la première hypothèse, l'eau est décomposée, les deux éléments s'unissent au chlore pour former les acides chlorique et chlorhydrique; dans la seconde, l'oxigène de l'acide chlorique est fourni par la potasse et le potassium qui reste libre s'unit à une autre proportion de chlore.

Quand on agit avec l'iode sur la potasse ou la soude, on peut admettre la décomposition de l'alcali par l'iode, car l'iode le

décomposant à chaud, on peut croire à leur décomposition à la température ordinaire sous l'influence de l'eau, surtout si on considère qu'il se forme deux produits et qu'il y a par conséquent deux forces pour désunir les éléments de la potasse.

Il est plus difficile de concevoir la décomposition de la baryte et de la strontiane que l'iode ne décompose pas à chaud, bien qu'il y ait encore le concours des deux affinités. Ce fait paraît plus favorable à la décomposition de l'eau qu'à celle de l'alcali.

Passons maintenant à la théorie des chlorures, iodures, etc., et afin de mieux saisir sa valeur, reprenons les faits déjà expliqués par l'autre théorie.

La composition des chlorures, iodures, etc., est favorable, avons-nous dit, à la formation des chlorhydrates, parce que les éléments de l'eau sont en proportion également convenable pour opérer cette transformation. Ceci dit seulement que les choses pourraient se passer ainsi, mais ne prouve aucunement qu'elles se passent réellement de cette manière. D'ailleurs plusieurs sulfures ne se prêtent pas à cette manière de voir. Si l'eau était réellement décomposée, il faudrait admettre l'existence de plusieurs composés inconnus d'hydrogène et de soufre correspondant par leur composition à celle des sulfures.

Les affinités invoquées pour démontrer la formation des chlorhydrates, iodhydrates, et laissent dans l'esprit quelque chose de vague; car on peut mettre en avant, d'un autre côté, l'affinité de l'oxigène pour l'hydrogène, et celle du chlore, de l'iode pour les métaux : on sait en effet que le chlore décompose presque tous les oxides, ce qui annonce une plus grande affinité que celle de l'oxigène pour les métaux les plus oxidables.

M. Berzélius a fait une expérience qui infirme cette opinion de la décomposition de l'eau. En dissolvant de l'hydrate de potasse dans l'alcool et y ajoutant du soufre par petites portions, la liqueur s'échauffe, il se fait de l'hyposulfite fulfuré de potasse

et du sulfure de potassium. Or, puisqu'à cette température, lorsque l'eau est près de s'évaporer, ce n'est pas elle, mais la potasse qui se décompose, pourquoi la décomposition de l'eau aurait-elle lieu à une température plus basse lorsqu'elle a une plus grande affinité pour les matières dissoutes.

Quant aux rapports entre la solubilité des composés et l'affinité du chlore, de l'iode et du soufre pour l'hydrogène et celle de l oxigène pour le métal, d'où il résulterait que ce sont les métaux les plus oxidables et les radicaux qui ont le plus d'affinité pour l'hydrogène qui ont le plus de tendance à former des combinaisons solubles ; on peut objecter que si les forces qui tendent à décomposer l'eau ont augmenté, celles qui s'opposent à sa décomposition ont augmenté aussi, si le chlore a plus d'affinité pour l'hydrogène que l'iode et le soufre, il en a plus aussi pour le potassium et les autres métaux.

S'il est vrai de dire que l'affinité des acides chlorhydrique et et iodhydrique pour les oxides métalliques est u necause déterminante de la décomposition de l'eau, il faut dire aussi que cette raison a peu de valeur pour l'acide sulfhydrique dont les affinités sont très faibles. Ce qui doit surtout faire rejeter cette hypothèse, c'est qu'elle est contradictoire avec tous les phenomènes connus. Ainsi nous voyons les corps se retenir avec d'autant plus d'énergie, que le composé dont ils font partie est moins complexe ; ce qui suppose en général une affinité moins forte entre les éléments simples qu'entre les éléments composés , circonstance qui ne permet pas d'admettre que l'affinité de l'oxide et de l'acide puisse influer sur la destruction de composés plus simples.

Les chlorhydrates, iodhydrates, sulfhydrates alcalins et terreux laissent dégager leurs acides quand on les chauffe, d'où on conclut à l'existence de ces acides dans ces composés. Mais M. Berzélius, en évaporant dans le vide une solution de sulfure de calcium a obtenu des cristaux blancs qui, légèrement chauffés, reparaissaient à l'état

de sulfure de calcium, comme un sel qui perd son eau de cristallisation. Il est bien évident par cet exemple que le gaz sulfhydrique qui se produit lorsqu'on chauffe les sulfhydrates, est le résultat de la réaction des éléments du sulfure sur ceux de l'eau, réaction déterminée par la chaleur et l'élasticité du gaz. Il devient probable d'après cela que les mêmes causes produisent les mêmes effets dans la décomposition des hydrochlorates terreux.

L'odeur hépatique des sulfhydrates est le résultat de l'action de l'acide carbonique de l'air.

La chaleur qui se développe pendant la dissolution de certains chlorures, n'appuie que faiblement la théorie de la formation des chlorydrates et autres composés de ce genre. D'abord il en est qui se dissolvent sans élévation sensible de température, d'autres produisent du refroidissement. En examinant le phénomène de la dissolution d'une manière générale, on voit que deux causes agissent en même temps, l'une pour produire du froid, l'autre pour élever la température. L'affinité du dissolvant pour le corps dissous détermine, comme toutes les actions chimiques, le dégagement d'une certaine quantité de chaleur. D'autre part le corps solide en se liquéfiant, absorbe de la chaleur qu'il rend latente. Par conséquent, si dans une dissolution, ces deux causes se font équilibre, la température ne change pas; tandis qu'elle s'élèvera ou descendra d'autant plus que l'un des deux effets l'emportera sur l'autre. Les variations thermométriques produites au moment de la dissolution des chlorures s'expliquent donc sans avoir recours à l'hypothèse de la décomposition de l'eau.

Il n'est pas nécessaire d'admettre cette décomposition pour expliquer la propriété qu'ont certains chlorures et iodures de cristalliser en retenant une portion de ce liquide. C'est un phénomène analogue à la cristallisation des sels en général.

L'identité de couleur de certains chlorures, iodures et sulfures dissous, avec celle des sels contenant le même oxide, n'est pas un

phénomène général. Les sulfhydrates nous en offrent de nombreuses exceptions; ceux d'étain, d'antimoine sont colorés, tandis que les sels à oxacides de ces métaux sont incolores. Le sulfhydrate de fer est noir tandis que les sels de protoxide de fer ont une couleur verte.

La précipitation des oxides métalliques, produite par la potasse, la soude ou l'ammoniaque ajoutés à une dissolution de chlorure ou d'iodure, conduit, dans la théorie qui nous occupe, à admettre la décomposition de l'eau. Mais il est tout aussi facile de l'admet-dans cette circonstance, que par le fait de la simple dissolution de ces corps comme on le fait dans la théorie des chlorhydrates.

Nous avons vu que la formation des chlorates alcalins qui a lieu en même temps que celle des chlorhydrates ou des chlorures, pouvait s'expliquer par la décomposition de l'eau ou par celle de l'alcali. Il en est de même quand l'iode agit sur la potasse ou la soude. Mais la nullité d'action de l'iode sur la baryte chauffée, semblait rendre préférable l'hypothèse de la décomposition de l'eau, car cette nullité d'action annonce, de la part de l'oxigène, une plus grande affinité d'action, que celle de l'iode, pour les métaux. Mais il faut remarquer que dans le cas présent, les circonstances ne sont plus les mêmes; à chaud, l'élasticité de l'oxigène peut faciliter son élimination, mais les affinités de l'iode se trouvent aussi diminuées. Au contact de l'eau, au contraire, l'action de l'iode sur l'alcali est aidée par son affinité pour l'oxigène, par celle de l'acide iodique, qui doit se former, pour la potasse, et par la cohésion de l'iodate de potasse. Il est d'ailleurs un fait qui rend cette seconde opinion plus probable; c'est le dégagement d'oxigène qui se produit par l'action du chlore sur une solution concentrée de potasse. Si l'eau était décomposée, il devrait se dégager aussi de l'hydrogène; et c'est ce qui n'a pas lieu. L'oxigène provient donc de la potasse. On répond, il est vrai, qu'il peut provenir de l'acide chlorique décomposé par la lumière; mais s'il est vrai que le dégagement est plus abondant quand l'appareil est

exposé à la lumière, il est vrai encore qu'il se manifeste sans cette circonstance. Il est d'ailleurs difficile d'admettre cette décomposition instantanée de l'acide iodique au moment où il vient de se former et quand il est encore en présence d'une base alcaline.

Pour résumer la discussion qui précède, je dirai que les faits s'expliquent dans les deux théories : l'un d'eux, celui de la précipitation des oxides métalliques, par les alcalis, se conçoit plus facilement dans la théorie des chlorhydrates que dans celle des chlorures; mais, dans toutes les autres circonstances, l'avantage, sous le point de vue de la simplicité, reste à cette dernière manière de voir. C'est ce qui m'engage à l'adopter.

Je dois dire cependant que M. Millon admet que les bases hydriques dont j'ai déjà donné la définition, se combinent intégralement avec l'acide chlorhydrique, sans que l'oxigène de l'oxide se porte sur l'hydrogène de l'acide. Ce sont donc de véritables chlorhydrates.

—

J'ai déjà eu occasion de parler de la combinaison que certains oxides hydratés peuvent contracter avec les alcalis, combinaisons qui ne peuvent exister sans eau. Tous les autres corps que j'ai déjà cités, peuvent perdre, sans se décomposer, toute l'eau qu'ils contiennent ordinairement; il n'en est pas de même de ceux dont je vais parler maintenant : tous contiennent de l'eau ou des éléments dont on ne peut les séparer sans les détruire. Dans ces corps, l'eau joue un rôle essentiel, indispensable.

Les méta-stannates étudiés par M. Frémy sont dans ce cas, L'acide méta-stannique desséché à 130°, retient 4 équivalents d'eau, et les méta-stannates ont pour formule $Sn^5 O^{10}, RO + 4HO$; ils sont toujours hydratés, et se décomposent quand on les deshydrate.

Le rôle essentiel de l'eau dans les méta-stannates, est mis facilement en évidence par l'expérience suivante. Si on chauffe lé-

gèrement le méta-stannate de potasse, de manière à lui faire perdre son eau de cristallisation, on détermine immédiatement la séparation de l'acide et de la base. En traitant par l'eau le sel ainsi deshydraté, on ne dissout que de la potasse sans aucune trace d'acide méta-stannique.

La décomposition du méta-stannate de soude, est peut-être plus remarquable encore; car elle se fait au-dessous de 100°. Ce sel est soluble dans l'eau froide; mais si on le projette dans l'eau bouillante, il se décompose instantanément et l'eau ne retient que de la soude.

—

Les sels qui résultent de la combinaison de l'ammoniaque avec les oxacides, renferment toujours un équivalent d'eau qui est nécessaire à leur constitution. On ne peut les en séparer qu'en les décomposant.

Les idées les plus anciennement émises sur la constitution des sels ammoniacaux n'expliquent pas la présence nécessaire de cet équivalent d'eau. On disait simplement que l'ammoniaque agit comme une base, sans indiquer sa relation avec les autres oxides métalliques, ni les points par lesquels les sels ammoniacaux diffèrent des sels métalliques qui ont le même acide. En regardant, avec Dulong et Davy, les acides oxigénés comme des hydracides, la présence de l'eau dans leurs combinaisons avec l'ammoniaque est une conséquence forcée de leur composition. Ainsi, l'acide sulfurique hydraté, étant représenté par SO^4H, donne avec l'ammoniaque un sel qui doit contenir un éq. d'eau.

Pour d'autres chimistes, l'ammoniaque n'entre pas, comme telle, en combinaison avec les acides oxigénés. Au moment de la réaction, les éléments de l'eau s'unissent à ceux de l'ammoniaque pour constituer de l'oxide d'ammonium, qui s'unit ensuite avec l'acide.

M. Kane a une manière de voir différente des précédentes. Il

considère l'ammoniaque anhydre comme de l'amidide d'hydrogène AzH^2H. Ce corps peut s'unir avec l'eau, oxide d'hydrogène, et former un composé qui est l'oxamidide d'hydrogène. Il explique l'union des oxacides avec l'ammoniaque, en regardant ces acides comme des hydracides, ou plutôt comme des composés hydrogénés; et comme pour lui l'ammoniaque est un amidide d'hydrogène, leur combinaison est analogue à toutes les combinaisons de deux composés ayant un élément commun, comme celle par exemple de l'oxide d'hydrogène avec le chlorure d'hydrogène. Il caractérise la différence entre sa manière de voir et les théories anciennes, en disant que l'alcali, c'est-à-dire, le corps qui ressemble aux autres alcalis, potasse, soude, n'est pas l'ammoniaque, c'est l'ammoniaque avec de l'eau; tandis que l'ammoniaque ou amidide d'hydrogène étant analogue à l'eau, oxide d'hydrogène, ces deux corps pourront se remplacer dans les combinaisons.

—

M. Wurtz, qui a étudié la constitution des hypophosphites, a vu qu'ils contenaient toujours une certaine quantité d'eau, dont il a cherché à expliquer le rôle.

Les hypophosphites privés de l'eau de cristallisation qu'ils peuvent contenir ont pour formule empirique $PhO+RO+2HO$. Il est impossible d'en séparer tout l'hydrogène à l'état d'eau en les exposant à une température assez élevée. A 300° l'hypophosphite de chaux n'a rien perdu de son poids. Si on continue à le chauffer, l'hydrogène se dégage à l'état de liberté ou à l'état d'hydrogène phosphoré. Les éléments de l'eau qui entre dans les hypophosphites sont donc essentiels à leur constitution.

Sont-ils réunis à l'etat d'eau, ou bien sont-ils groupés d'une autre manière? Telle est la question qu'il faut discuter.

Admettons d'abord la première hypothèse, c'est-à-dire que les sels contiennent de l'eau toute formée; leur formule générale est : $PhO+RO+2HO$.

On ne peut pas dire que cette eau joue le rôle d'un sel, c'est-à-dire, constitue de l'eau saline dans le sens que M. Graham donne à ce mot. Car il faudrait qu'il n'y en eût qu'un équivalent.

En l'envisageant comme une base, l'acide hypophosphoreux serait un acide tribasique analogue à l'acide phosphorique : cette hypothèse est inadmissible; car, s'il en était ainsi, les sels analysés par M. Wurtz seraient analogues aux phosphates acides, $PhO^5,RO + HO + HO$, et devraient avoir une réaction acide; or, ces sels sont parfaitement neutres. De plus, cette théorie supposerait l'existence de sels résultant de la substitution d'un ou deux éq. de base fixe à un ou deux éq. d'eau; et aucun de ces sels n'a pu être isolé.

M. Wurtz est conduit à supposer que l'oxygène et l'hydrogène ne sont pas réunis à l'état d'eau dans les hypophosphites, mais sont groupés dans un autre ordre.

Il regarde l'acide hypophosphoreux comme un oxide d'un radical particulier, comme l'indique la formule $(Ph\ H^2)\ O^3 = PHO + 2HO$.

En enlevant H^2, on a de l'acide phosphoreux ; en le remplaçant par O^2, on a de l'acide phosphorique.

Ainsi considéré, l'acide hypophosphoreux est monobasique ; ce qui explique la neutralité des hypophosphites examinés, ainsi que toutes les réactions de ces sels et celles de l'acide hypophosphoreux.

—

L'eau intervient dans les réactions organiques d'une manière plus générale encore que dans les réactions minérales. Dans les conditions ordinaires des êtres organiques, l'eau est inséparable des métamorphoses qu'ils subissent ; ce n'est que dans des circonstances factices produites par le chimiste, qu'ils échappent à l'influence de ce liquide.

Dans cette participation aux actes de la vie végétale et animale, dans sa présence au moment où les substances organiques peuvent réagir les unes sur les autres, ou bien sur les substances minérales, l'eau se comporte de plusieurs manières. Tantôt elle sert de dissolvant, tantôt elle entre pour son propre compte dans le mécanisme des actions chimiques, elle y participe par ses éléments. Dans ce cas, l'eau se combine ou se sépare.

Dans un grand nombre de réactions auxquelles on soumet les substances organiques, on voit une molécule complexe se dédoubler et donner naissance à de nouveaux composés. L'eau se trouve souvent parmi eux. Tantôt elle emprunte ses éléments à la matière organique et à la matière minérale que l'on fait agir l'une sur l'autre. C'est ce que l'on remarque par exemple dans l'action des acides sulfurique, nitrique, carbonique sur la benzine et d'où résultent les corps que l'on connaît sous les noms de sulfobenzide, nitrobenzide et benzone. D'autres fois cette séparation de l'eau se fait au sein même d'un composé organique constitué. La distillation des oxalates d'ammoniaque nous en fournit des exemples.

Dans les cas précédents et dans beaucoup d'autres analogues, personne n'a jamais été tenté d'admettre l'existence de l'eau toute formée dans les composés. Mais il est d'autres corps qui semblent se dédoubler dans des circonstances telles, que les phénomènes s'expliquent aisément en considérant la molécule complexe comme contenant de l'eau. C'est ce qui a lieu pour les alcools, par exemple. On explique la constitution de ces composés en admettant l'existence de radicaux que l'on peut faire passer dans une série de combinaisons, tout en leur conservant leur composition. S'il est vrai de dire que la conception de ces radicaux organiques est une idée heureuse en ce qu'elle a permis de grouper un grand nombre de combinaisons en les faisant dériver d'un même corps et en faisant prévoir l'existence de nouveaux composés réalisé

plus tard par l'expérience, il faut dire aussi que nos connaissances sur ce sujet sont encore bien imparfaites. L'existence de tous ces radicaux est encore hypothétique et la constitution des composés organiques peut s'expliquer souvent de plusieurs manières différentes parmi lesquelles chacun choisit à son gré.

Ces considérations m'engagent à ne pas entrer dans de plus grands développements relativement à l'existence et au rôle de l'eau dans cette classe de corps. Au reste, l'incertitude, qui règne encore sur cette partie de la science, ne doit pas nous surprendre, quand nous avons constaté des divergences si grandes dans les opinions émises pour expliquer le rôle de l'eau dans les composés que j'ai déjà passés en revue et qui sont cependant les plus simples et les mieux étudiés.

